

学位論文要約 (博士 (理学))

論文著者名 林原 瞳

論文題名 : Synthesis and Reaction Chemistry of Organometallic (Imido)Vanadium(V)
Complexes for Design of Efficient Olefin Metathesis Polymerization Catalysts.

(邦題) : イミド配位有機バナジウム錯体の合成・反応性を基盤とする
高性能オレフィンメタセシス触媒の創製

オレフィンメタセシス反応は、環境低負荷型の効率炭素-炭素結合形成反応として、ファインケミカルズや機能材料などの合成に広く使用されている。この反応における触媒活性種は金属-炭素二重結合を有するアルキリデン (カルベン) 錯体で、高性能触媒の創製や関連の有機金属化学に関する研究が活発である。本研究室では、高酸化状態の5価バナジウム錯体に注目し、環状オレフィンの開環メタセシス重合 (ROMP) に有効な高性能触媒の創製に一部成功している^{1,2)}。この種のアルキリデン錯体は、トリアルキル錯体とフェノールとの反応で主に合成される、ジアルキル錯体の α -水素脱離反応で得られる。一方、有機バナジウム錯体の反応性や反応機構に関する研究は、有機金属化学の基礎理解に重要と認識されるものの、高い反応性故に研究例は限定される^{2a,3-6)}。

以上の背景より、本博士論文では、バナジウムの有機金属化学の基礎的知見の確立に基づく高性能触媒の設計・創製を目的に、(i) 種々のイミド配位バナジウム-トリアルキル錯体と各種フェノールとの反応性に関する研究⁷⁾を基盤に、(ii) 配位子交換反応を利用した簡便な触媒スクリーニング手法の提案と高活性触媒の創製⁸⁾、及び (iii) シリカ固体表面への有機バナジウム分子触媒の固定化とオレフィンメタセシス触媒への適用に関する研究に取り組んだ。

【結果・考察】

1. アリールイミド配位バナジウム-アルキル錯体の合成とフェノールとの反応性

重ベンゼン溶媒中、5 価の各種イミド配位子を有するバナジウムトリアルキル錯体 $V(NAr')(CH_2SiMe_3)_3$ [$Ar' = C_6H_5, 2-MeC_6H_4, 2,6-Me_2C_6H_3, 2,6-Cl_2C_6H_3$] と 1 当量の各種フェノール $ArOH$, [$Ar = 2,6-F_2C_6H_3, 2,6-Cl_2C_6H_3, 2,6-Me_2C_6H_3, 2,6-^iPr_2C_6H_3, 2-^tBuC_6H_4, 2,6-^tBu_2C_6H_3$] との反応を 1H および ^{51}V NMR スペクトルで経時追跡し、反応性へのイミド配位子及びフェノールの効果を検討した。各種イミド配位トリアルキル錯体による室温での反応における転化率は、フェノールの種類によらず、 $V(NC_6H_5)(CH_2SiMe_3)_3$ 錯体で最も高く、次いで $V(N-2-MeC_6H_4)(CH_2SiMe_3)_3$, $V(N-2,6-Cl_2C_6H_3)(CH_2SiMe_3)_3$ の順で、

$V(N-2,6-Me_2C_6H_3)(CH_2SiMe_3)_3$ との反応における転化率が最も低下した。一方、同一のイミド配位錯体、 $V(NC_6H_5)(CH_2SiMe_3)_3$ や $V(N-2,6-Me_2C_6H_3)(CH_2SiMe_3)_3$ 、における転化率は、使用するフェノールが $2,6-^iBu_2C_6H_3OH \ll 2,6-^iPr_2C_6H_3OH < 2,6-Me_2C_6H_3OH < 2,6-Cl_2C_6H_3OH, 2-^iBuC_6H_4OH < 2,6-F_2C_6H_3OH$ の序列で向上し、すべてのトリアルキル錯体と $2,6-F_2C_6H_3OH$ との反応は 10 分で完結した。また、いずれの錯体でも $2,6-^iBu_2C_6H_3OH$ との反応が進行しなかった事実、及び今迄の報告例^{5,6)}も基に、この反応が中心金属へのフェノールの配位に続く、水素移動によりジアルキル錯体を与えることが明らかになった。この反応で得られた序列はバナジウムの電子状態 (5V NMR スペクトルにおけるトリアルキル錯体のケミカルシフト) やフェノールの酸性度よりは、使用するフェノールの立体的な嵩高さが支配的となることを示唆しており、中心金属へのフェノールの配位が反応速度に影響を及ぼすことを明らかにした。

2. バナジウム–アルキリデン錯体のフェノキシ配位子交換反応を利用した簡便な触媒スクリーニング手法への適用と高活性触媒の創製

第一章の結果⁷⁾や今迄の反応性に関する結果^{5b,6)}を基盤に、合成・単離可能なフェノキシ配位子を有するイミド配位アルキリデン錯体に別のフェノールを添加することで、反応系内でのフェノキシ配位子置換反応による高活性触媒の発生手法の開発に取り組んだ。単離可能な電子求引性のイミド配位子を有するアルキリデン錯体 $V(CHSiMe_3)-(NC_6F_5)(O-2,6-^iPr_2C_6H_3)(PMe_3)_2$ による環状オレフィンの開環メタセシス重合 (ROMP) における触媒活性は、電子求引性のハロゲン化フェノール、特に C_6F_5OH , C_6Cl_5OH , $2,6-Cl_2C_6H_3OH$ を添加することで飛躍的に向上した。ノルボルネンの ROMP における触媒活性は $none (TOF = 155 \text{ min}^{-1}) < 2,6-Cl_2C_6H_3OH (12200) < C_6Cl_5OH (30000) < C_6F_5OH (46200)$ の序列で向上し、高活性触媒では環歪みが小さいシクロペンテンやシクロヘプテンの ROMP も進行した。ここで得られた活性は、今迄に単離したアルキリデン錯体触媒よりも高く、従って単離困難な高反応性の活性種を系内発生させる有用な手法を提案した⁸⁾。

3. 固定化バナジウム–アルキリデン錯体の合成とオレフィンメタセシス反応への適用

第一章の結果⁷⁾や今迄の反応性に関する結果^{5b,6)}を基盤に、シリカ表面の孤立水酸基 (シラノール、 $SiOH$) とトリアルキル錯体との反応⁹⁾による有機バナジウム錯体の固定化とオレフィンメタセシス触媒への適用に関する研究に取り組んだ。イミド配位子の異なるトリアルキル錯体、 $V(NAr')(CH_2SiMe_3)_3$ [$Ar = 2,6-Me_2C_6H_3$, 1-adamantyl, C_6F_5], と予め $800^\circ C$ で焼成した (孤立水酸基を表面に有する) シリカ (SiO_2) との反応により固体表面上にジアルキル錯体を固定化した。得られたシリカ担持前駆体は、担持前後の FT-IR スペクトル、ICP-AES、固体 NMR スペクトル、溶液 NMR による反応追跡、及び XANES スペクトル測定によって担持前後の価数と構造の維持を確認した。得られた触媒前駆体を過剰量の PMe_3 存在下で加熱することで、シリカ表面にアルキリデン錯体を合成した。

得られた固定化触媒を用いてノルボルネンの ROMP 反応を行ったところ、活性へのイミド配位子(Ar')の序列は、Ar' = 2,6-Me₂C₆H₃ (TOF = 14700 h⁻¹) > C₆F₅ (959) > 1-adamantyl (164)で、錯体触媒 V(NAr')(OC₆F₅)(CHSiMe₃)(PMe₃)₂ による ROMP における序列、Ar' = C₆F₅ > 2,6-Me₂C₆H₃ > 1-adamantyl、とは異なった。前駆体を固定化したジアルキル錯体は ROMP 反応に不活性で、PMe₃非存在下での加熱により得られる触媒では、(通常 α—水素脱離によって生成する) SiMe₄ の脱離を確認できるにもかかわらず、ROMP 反応に触媒不活性である事実から、シリカ表面に豊富に存在するシロキサン結合(Si-O-Si)がバナジウムに配位することで触媒活性が抑制されると考えた。この仮説により、固定化触媒と均一系触媒の触媒活性の序列の差異が説明可能となる。本固定化触媒により環歪みの小さいシクロペンテンやシクロオクテンの ROMP 反応も進行した。

【結論】

本博士論文を通じて、高酸化状態の有機バナジウム錯体の反応性、特に 5 価のイミド配位バナジウムトリアルキル錯体とフェノールとの反応化学に関する知見を基盤に、合成・単離可能なフェノキシ配位アルキリデン錯体とフェノールとの配位子交換反応による超高活性オレフィンメタセシス重合触媒の創製や固体(シリカ)表面への分子触媒の固定化による担持分子触媒の創製に成功した。

References

- (1) 野村琴広, 林原瞳, *触媒技術の動向と展望2018*, 触媒学会(編), pp. 84-96.
- (2) (a) K. Nomura, X. Hou, *Dalton Trans.*, **2017**, 46, 12-24. (b) 野村琴広, 林原瞳, *高分子論文集*, **2018**, 75, 6, 543-550.
- (3) V. J. Murphy, H. Turner, *Organometallics*, **1997**, 16, 2495-2497.
- (4) K. Nomura, W. Zhang, *Chem. Sci.*, **2010**, 1, 161-173.
- (5) (a) K. Nomura, Y. Onishi, M. Fujiki, J. Yamada, *Organometallics*, **2008**, 27, 3818-3824. (b) K. Nomura, Y. Matsumoto, *Organometallics*, **2011**, 30, 3610-3618.
- (6) K. Hatagami, K. Nomura, *Organometallics*, **2014**, 33, 6585-6592.
- (7) H. Hayashibara et al. *To be submitted*.
- (8) H. Hayashibara, X. Hou, K. Nomura, *Chem. Commun.* **2018**, 54, 13559-13562.
- (9) C. Copéret, A. Comas-Vives, M. P. Conley, D. P. Estes, A. Fedorov, V. Mougél, H. Nagae, F. Núñez-Zarur, P. A. Zhizhko, *Chem. Rev.*, **2016**, 116, 323-421.